

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 1月10日  
Date of Application:

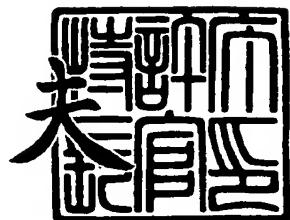
出願番号 特願2003-004818  
Application Number:  
[ST. 10/C] : [JP 2003-004818]

出願人 東ソー株式会社  
Applicant(s):

2003年 9月11日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康



【書類名】 特許願  
【整理番号】 PA211-0948  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C07C211/58  
C07C209/06

## 【発明者】

【住所又は居所】 山口県新南陽市土井2-14-4-303  
【氏名】 西山 正一

## 【発明者】

【住所又は居所】 山口県新南陽市新堤町7丁目30番2号  
【氏名】 天満 浩章

## 【発明者】

【住所又は居所】 山口県新南陽市中畠町1番27号  
【氏名】 江口 久雄

## 【特許出願人】

【識別番号】 000003300  
【氏名又は名称】 東ソ一株式会社  
【代表者】 土屋 隆  
【電話番号】 (03)5427-5134

## 【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-274983  
【出願日】 平成14年 9月20日

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003610  
【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1  
【プルーフの要否】 要

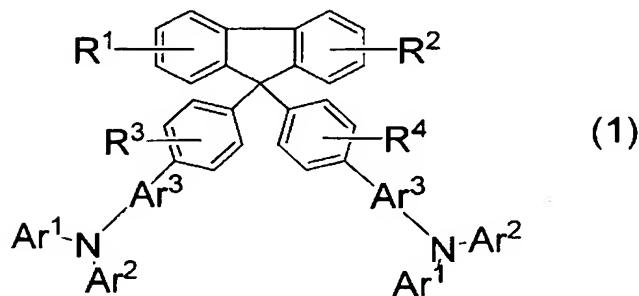
【書類名】 明細書

【発明の名称】 フルオレン骨格を有する新規アリールアミン誘導体、その合成中間体、並びにこれらの製造方法及び有機EL素子

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)で表されるアリールアミン誘導体。

【化1】



(式中、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は各々独立して水素原子、直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基若しくはアルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ハロゲン原子又はアミノ基であり、Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>は各々独立して置換又は無置換のアリール基又は複素芳香環基を表し、さらにAr<sup>1</sup>とAr<sup>2</sup>は結合している窒素原子と共に含窒素複素環を形成してもよい。さらにAr<sup>3</sup>は置換又は無置換のアリーレン基を表す。)

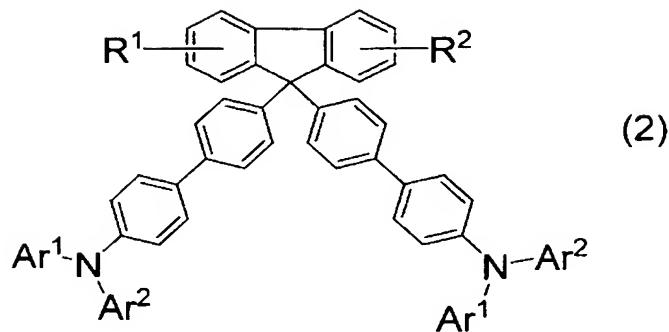
【請求項2】 一般式(1)において、Ar<sup>1</sup>及びAr<sup>2</sup>のうち少なくとも一つが置換又は無置換の縮合環式芳香族基である請求項1記載のアリールアミン誘導体。

【請求項3】 縮合環式芳香族基が、1-ナフチル基、9-フェナントリル基又は2-フルオレニル基である請求項2記載のアリールアミン誘導体。

【請求項4】 一般式(1)において、Ar<sup>3</sup>がフェニレン基である請求項1乃至3いずれかに記載のアリールアミン誘導体。

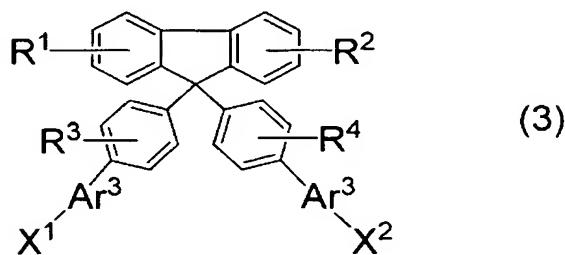
【請求項5】 R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>が水素原子である下記一般式(2)で表される請求項4に記載のアリールアミン誘導体。

## 【化2】



【請求項6】一般式(3)で表されるジ(ハロアリール)フルオレン(式中、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は各々独立して水素原子、直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基若しくはアルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ハロゲン原子又はアミノ基であり、Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>は各々独立して置換又は無置換のアリール基を表し、さらにAr<sup>3</sup>は置換又は無置換のアリーレン基を表す。又、Xは塩素、臭素又は沃素原子を表す。)と一般式(4)で表されるアミン化合物(式中、Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>は各々独立して置換又は無置換のアリール基又は複素芳香環基を表し、さらにAr<sup>1</sup>とAr<sup>2</sup>は結合している窒素原子と共に含窒素複素環を形成してもよい。)とを塩基存在下、パラジウム触媒により反応させる請求項1乃至5いずれかに記載のアリールアミン誘導体の製造方法。

## 【化3】



## 【化4】



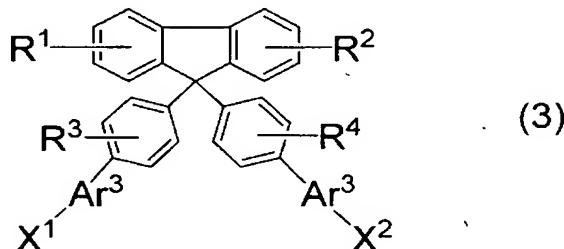
【請求項 7】パラジウム触媒が、三級ホスフィンとパラジム化合物からなる触媒である請求項 6 記載のアリールアミン誘導体の製造方法。

【請求項 8】三級ホスフィンが、トリ-ter-ブチルホスフィンである請求項 7 記載のアリールアミン誘導体の製造方法。

【請求項 9】請求項 1～5 いずれかに記載のアリールアミン誘導体を発光層、正孔輸送層又は正孔注入層いずれかに用いることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 10】一般式 (3) で表されるジ(ハロアリール)フルオレン誘導体。(式中、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は各々独立して水素原子、直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基若しくはアルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ハロゲン原子又はアミノ基であり、X<sup>1</sup>～X<sup>2</sup>は各々独立してヨウ素、臭素又は塩素原子を表す。さらにAr<sup>3</sup>は置換又は無置換のアリーレン基を表す。)

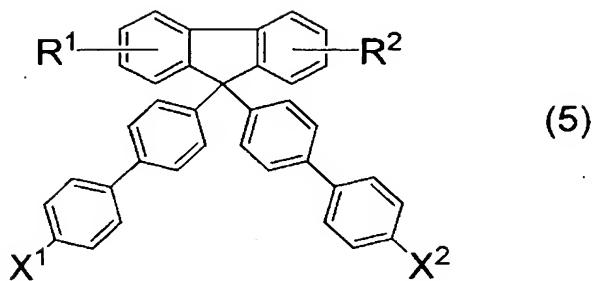
【化5】



【請求項 11】一般式 (3) において、Ar<sup>3</sup>がフェニレン基である請求項 10 に記載のジ(ハロアリール)フルオレン誘導体。

【請求項 12】一般式 (3) において、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>が水素原子である下記一般式 (5) で表される請求項 11 に記載のジ(ハロアリール)フルオレン誘導体。

## 【化6】

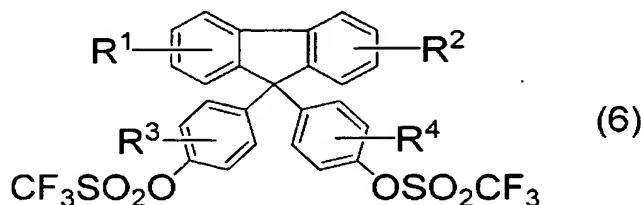


【請求項 13】 X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>が塩素原子である請求項 10 乃至 12 いずれかに記載のジ（ハロアリール）フルオレン誘導体。

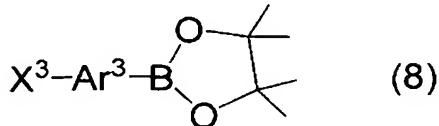
【請求項 14】 R<sup>1</sup>又はR<sup>2</sup>が各々独立して水素原子、ヨウ素、臭素又は塩素原子である請求項 10 乃至 13 いずれかに記載のジ（ハロアリール）フルオレン誘導体。

【請求項 15】 一般式（6）で表されるフルオレン誘導体（式中、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は各々独立して水素原子、直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基若しくはアルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ハロゲン原子又はアミノ基である。）と一般式（7）又は（8）で表されるアリールボロン酸化合物（式中、X<sup>3</sup>はハロゲン原子を表し、R<sup>5</sup>は水素原子、メチル基又はエチル基を表す。更にA<sub>r</sub><sup>3</sup>は置換又は無置換のアリーレン基を表す。）とを塩基及びパラジウム触媒存在下に反応させることを特徴とする請求項 10 乃至 14 いずれかに記載のジ（ハロアリール）フルオレン誘導体の製造方法。

## 【化7】



## 【化8】



【請求項16】前記一般式（7）において、X<sup>3</sup>が塩素原子、R<sup>5</sup>が水素原子である請求項15記載のジ（ハロアリール）フルオレン誘導体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明に属する技術分野】

本発明はフルオレン骨格を有する新規アリールアミン誘導体、その合成中間体であるジ（ハロアリール）フルオレン誘導体、並びにこれらの製造方法及び有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子に関するものである。フルオレン骨格を有する新規アリールアミン誘導体は、感光材料、有機光導電材料として使用でき、さらに具体的には、平面光源や表示に使用される有機EL素子もしくは電子写真感光体等の正孔輸送又は正孔注入材料として利用できる。

## 【0002】

## 【従来の技術】

感光材料や正孔輸送材料として開発されている有機光導電材料は、低コスト、加工性が多様であり、無公害性などの多くの利点があり、多くの化合物が提案されている。例えば、オキサジアゾール誘導体（例えば、特許文献1参照）、オキサゾール誘導体（例えば、特許文献2参照）、ヒドラゾン誘導体（例えば、特許文献3参照）、トリアリールピラゾリン誘導体（例えば、特許文献4、5参照）、アリールアミン誘導体（例えば、特許文献6、7参照）、スチルベン誘導体（例えば、特許文献8、9参照）等の材料が開示されている。

## 【0003】

中でも4, 4', 4''-トリス[N, N-(1-ナフチル)フェニルアミノ]トリフェニルアミン（1-TNATA）、4, 4', 4''-トリス[N, N-(m-トリル)フェニルアミノ]トリフェニルアミン（MTDATA）、4, 4'

ービス [N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ] ビフェニル ( $\alpha$ -NPD)、4,4'-ビス [N-(m-トリル)-N-フェニルアミノ] ビフェニル (TPD) 等のアリールアミン誘導体が正孔輸送又は正孔注入材料として多く使われている（例えば、非特許文献1, 2参照）。しかしながら、これら材料は、安定性、耐久性に乏しいなどの難点を有する事から、現在では、優れた正孔輸送能力を有し、高  $T_g$  (=ガラス転移温度) を有した耐久性のある正孔輸送材料の開発が望まれている。

#### 【0004】

また、アリールアミン類の製造方法として、塩基の存在下でアミン化合物によるアリールハライドのアミノ化反応において、トリアルキルホスフィン類とパラジウム化合物からなる触媒を用いる方法が知られている（例えば特許文献10参照）。

#### 【0005】

##### 【特許文献1】

米国特許第3189447号明細書（クレーム）

##### 【特許文献2】

米国特許第3257203号明細書（クレーム）

##### 【特許文献3】

特開昭54-59143号公報（特許請求の範囲）

##### 【特許文献4】

特開昭51-93224号公報（特許請求の範囲）

##### 【特許文献5】

特開昭55-108667号公報（特許請求の範囲）

##### 【特許文献6】

特開昭55-144250号公報（特許請求の範囲）

##### 【特許文献7】

特開昭56-119132号公報（特許請求の範囲）

##### 【特許文献8】

特開昭58-190953号公報（特許請求の範囲）

**【特許文献9】**

特開昭59-195658号公報（特許請求の範囲）

**【特許文献10】**

特開平10-320949号公報（特許請求の範囲）

**【非特許文献1】**

「アドバンスド・マテリアルズ（Advanced Materials）」，（ドイツ国），1998年，第10巻，第14号，p1108-1112（図1、表1）

**【非特許文献2】**

「ジャーナル・オブ・ルミネッセンス（Journal of Luminescence）」，（オランダ国），1997年，72-74，p985-991（図1）

**【0006】****【発明が解決しようとする課題】**

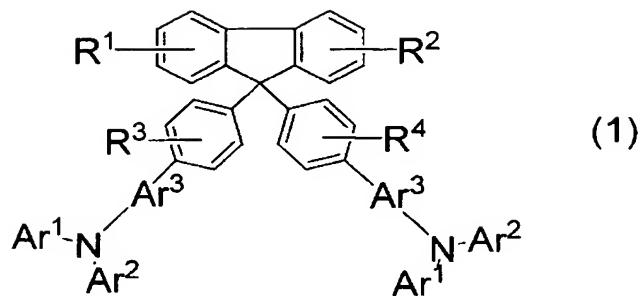
本発明の目的は、優れた正孔輸送能力を有し、また $\alpha$ -NPD又はMTDAT Aより高T<sub>g</sub>を有し耐久性のある新規材料を提供することである。更に詳しくは有機EL素子等の正孔輸送材料に適した新規なアリールアミン誘導体を提供する事である。

**【0007】****【課題を解決するための手段】**

本発明者らは鋭意検討した結果、一般式（1）で示されるアリールアミン誘導体が、高T<sub>g</sub>を有することを見いだし本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、一般式（1）で示されるフルオレン骨格を有する新規アリールアミン誘導体、その合成中間体、並びにこれらの製造方法及び一般式（1）で示されるフルオレン骨格を有する新規アリールアミン誘導体を用いた有機EL素子に関するものである。

**【0008】**

【化9】

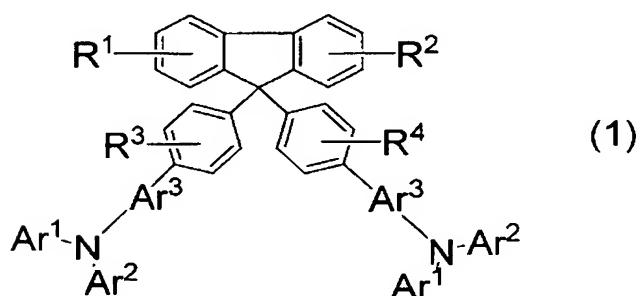


(式中、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は各々独立して水素原子、直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基若しくはアルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ハロゲン原子又はアミノ基であり、Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>は各々独立して置換又は無置換のアリール基又は複素芳香環基を表し、さらにAr<sup>1</sup>とAr<sup>2</sup>は結合している窒素原子と共に含窒素複素環を形成してもよい。さらにAr<sup>3</sup>は置換又は無置換のアリーレン基を表す。)

以下、本発明に関し詳細に説明する。本発明は、一般式(1)で表される化合物に関するものである。

【0009】

【化10】



(式中、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は各々独立して水素原子、直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ハロゲン原子又はアミノ基であり、Ar<sup>1</sup>～Ar<sup>2</sup>は各々独立して置換又は無置換のアリール基又は複素芳香環基を表し、さらにAr<sup>1</sup>とAr<sup>2</sup>は結合している窒素原子と共に含窒素複素環を形成してもよい。さらにAr<sup>3</sup>は置換又は無置換のアリーレン基を表す。)

一般式(1)で表されるアリールアミン誘導体において、Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>は各々

独立して置換又は無置換のアリール基又は複素芳香環基を表し、さらにAr<sup>1</sup>とAr<sup>2</sup>は結合している窒素原子と共に含窒素複素環を形成してもよい。

### 【0010】

置換又は無置換のアリール基としては、置換基を有してもよい炭素数6～24の芳香環基であり、具体的には、例えば、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-アントリル基、9-アントリル基、2-フルオレニル基、4-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、2-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、3-エチルフェニル基、2-エチルフェニル基、4-n-プロピルフェニル基、4-イソプロピルフェニル基、2-イソプロピルフェニル基、4-n-ブチルフェニル基、4-イソブチルフェニル基、4-sec-ブチルフェニル基、2-sec-ブチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、3-tert-ブチルフェニル基、2-tert-ブチルフェニル基、4-n-ペンチルフェニル基、4-イソペンチルフェニル基、2-ネオペンチルフェニル基、4-tert-ペンチルフェニル基、4-n-ヘキシルフェニル基、4-(2'-エチルブチル)フェニル基、4-n-ヘプチルフェニル基、4-n-オクチルフェニル基、4-(2'-エチルヘキシル)フェニル基、4-tert-オクチルフェニル基、4-n-デシルフェニル基、4-n-ドデシルフェニル基、4-n-テトラデシルフェニル基、4-シクロペンチルフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、4-(4'-メチルシクロヘキシル)フェニル基、4-(4'-tert-ブチルシクロヘキシル)フェニル基、3-シクロヘキシルフェニル基、2-シクロヘキシルフェニル基、4-エチル-1-ナフチル基、6-n-ブチル-2-ナフチル基、2,4-ジメチルフェニル基、2,5-ジメチルフェニル基、3,4-ジメチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、2,6-ジメチルフェニル基、2,4-ジエチルフェニル基、2,3,5-トリメチルフェニル基、2,3,6-トリメチルフェニル基、3,4,5-トリメチルフェニル基、2,6-ジエチルフェニル基、2,5-ジイソプロピルフェニル基、2,4-ジ-tert-ブチルフェニル基、2,5-ジ-tert-ブチルフェニル基、4,6-ジ-tert-ブチル-2-メチルフェニル基、5-tert-ブチル-2-メチルフェニル基、4-tert-ブ

チル-2, 6-ジメチルフェニル基、9-メチル-2-フルオレニル基、9-エチル-2-フルオレニル基、9-n-ヘキシル-2-フルオレニル基、9, 9-ジメチル-2-フルオレニル基、9, 9-ジエチル-2-フルオレニル基、9, 9-ジ-n-プロピル-2-フルオレニル基、4-メトキシフェニル基、3-メトキシフェニル基、2-メトキシフェニル基、4-エトキシフェニル基、3-エトキシフェニル基、2-エトキシフェニル基、4-n-プロポキシフェニル基、3-n-プロポキシフェニル基、4-イソプロポキシフェニル基、2-イソプロポキシフェニル基、4-n-ブトキシフェニル基、4-イソブトキシフェニル基、2-sec-ブトキシフェニル基、4-n-ペンチルオキシフェニル基、4-イソペンチルオキシフェニル基、2-イソペンチルオキシフェニル基、4-ネオペンチルオキシフェニル基、2-ネオペンチルオキシフェニル基、4-n-ヘキシルオキシフェニル基、2-(2'-エチルブチル)オキシフェニル基、4-n-オクチルオキシフェニル基、4-n-デシルオキシフェニル基、4-n-ドデシルオキシフェニル基、4-n-テトラデシルオキシフェニル基、4-シクロヘキシルオキシフェニル基、2-シクロヘキシルオキシフェニル基、2-メトキシ-1-ナフチル基、4-メトキシ-1-ナフチル基、4-n-ブトキシ-1-ナフチル基、5-エトキシ-1-ナフチル基、6-メトキシ-2-ナフチル基、6-エトキシ-2-ナフチル基、6-n-ブトキシ-2-ナフチル基、6-n-ヘキシルオキシ-2-ナフチル基、7-メトキシ-2-ナフチル基、7-n-ブトキシ-2-ナフチル基、2-メチル-4-メトキシフェニル基、2-メチル-5-メトキシフェニル基、3-メチル-4-メトキシフェニル基、3-メチル-5-メトキシフェニル基、3-エチル-5-メトキシフェニル基、2-メトキシ-4-メチルフェニル基、3-メトキシ-4-メチルフェニル基、2, 4-ジメトキシフェニル基、2, 5-ジメトキシフェニル基、2, 6-ジメトキシフェニル基、3, 4-ジメトキシフェニル基、3, 5-ジメトキシフェニル基、3-ジエトキシフェニル基、3, 5-ジ-n-ブトキシフェニル基、2-メトキシ-4-エトキシフェニル基、2-メトキシ-6-エトキシフェニル基、3, 4, 5-トリメトキシフェニル基、4-フェニルフェニル基、3-フェニルフェニル基、2-フェニルフェニル基、4-(4'-メチルフェニル)フェニル基、4-(

3' -メチルフェニル) フェニル基、4-(4' -メトキシフェニル) フェニル基、4-(4' -n-ブトキシフェニル) フェニル基、2-(2' -メトキシフェニル) フェニル基、4-(4' -クロロフェニル) フェニル基、3-メチル-4-フェニルフェニル基、3-メトキシ-4-フェニルフェニル基、9-フェニル-2-フルオレニル基、4-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、2-フルオロフェニル基、4-クロロフェニル基、3-クロロフェニル基、2-クロロフェニル基、4-ブロモフェニル基、2-ブロモフェニル基、4-クロロ-1-ナフチル基、4-クロロ-2-ナフチル基、6-ブロモ-2-ナフチル基、2, 3-ジフルオロフェニル基、2, 4-ジフルオロフェニル基、2, 5-ジフルオロフェニル基、2, 6-ジフルオロフェニル基、3, 4-ジフルオロフェニル基、3, 5-ジフルオロフェニル基、2, 3-ジクロロフェニル基、2, 4-ジクロロフェニル基、2, 5-ジクロロフェニル基、3, 4-ジクロロフェニル基、2, 5-ジブロモフェニル基、2, 4, 6-トリクロロフェニル基、2, 4-ジクロロ-1-ナフチル基、1, 6-ジクロロ-2-ナフチル基、2-フルオロ-4-メチルフェニル基、2-フルオロ-5-メチルフェニル基、3-フルオロ-2-メチルフェニル基、3-フルオロ-4-メチルフェニル基、2-メチル-4-フルオロフェニル基、2-メチル-5-フルオロフェニル基、3-メチル-4-フルオロフェニル基、2-クロロ-4-メチルフェニル基、2-クロロ-5-メチルフェニル基、2-メチル-3-クロロフェニル基、2-メチル-4-クロロフェニル基、3-クロロ-4-メチルフェニル基、3-メチル-4-クロロフェニル基、2-クロロ-4, 6-ジメチルフェニル基、2-メトキシ-4-フルオロフェニル基、2-フルオロ-4-メトキシフェニル基、2-フルオロ-4-エトキシフェニル基、2-フルオロ-6-メトキシフェニル基、3-フルオロ-4-エトキシフェニル基、3-クロロ-4-メトキシフェニル基、2-メトキシ-5-クロロフェニル基、3-メトキシ-6-クロロフェニル基、5-クロロ-2, 4-ジメトキシフェニル基などを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0011】

置換又は無置換の複素芳香環基としては、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子のうち少なくとも一つのヘテロ原子を含有する芳香環基であり、例えば、4-キノリル基、4-ピリジル基、3-ピリジル基、2-ピリジル基、3-フリル基、2-フリル基、3-チエニル基、2-チエニル基、2-オキサゾリル基、2-チアゾリル基、2-ベンゾオキサゾリル基、2-ベンゾチアゾリル基、2-ベンゾイミダゾリル基などを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

### 【0012】

高Tgを達成するためには、Ar<sup>1</sup>及びAr<sup>2</sup>のうち少なくとも一つが置換又は無置換の縮合環式芳香族基であることが好ましく、例えば、ナフチル基、フェナントリル基、フルオレニル基の他、アントラセニル基、ピレニル基、クリセニル基、ピセニル基、ペリレニル基等を挙げができる。さらに好ましくは、1-ナフチル基、9-フェナントリル基又は2-フルオレニル基である。

### 【0013】

一般式(1)で表される化合物において、さらに、Ar<sup>1</sup>とAr<sup>2</sup>は結合している窒素原子と共に含窒素複素環を形成していてもよく、置換又は無置換の-N-カルバゾリル基、-N-フェノキサジニイル基又は-N-フェノチアジニイル基を形成していてもよい。含窒素複素環は、置換基として例えば、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基又は炭素数6～10のアリール基で单置換又は多置換されていてもよい。これらの中で、好ましくは、無置換又はハロゲン原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基若しくは炭素数6～10のアリール基で单置換若しくは多置換の-N-カルバゾリル基、-N-フェノキサジニイル基又は-N-フェノチアジニイル基であり、より好ましくは、無置換の-N-カルバゾリル基、-N-フェノキサジニイル基又は-N-フェノチアジニイル基である。置換の-N-カルバゾリル基、-N-フェノキサジニイル基又は-N-フェノチアジニイル基の具体例としては、例えば、2-メチル-N-カルバゾリル基、3-メチル-N-カルバゾリル基、4-メチル-N-カルバゾリル基、3-n-ブチル-N-カルバゾリル基、3-n-ヘキシル-N-カルバゾリル基、3-n-オクチル-N-カルバゾリル基、3-n-デシル-N-カルバゾリル基、3,6-ジ

メチル-N-カルバゾリイル基、2-メトキシ-N-カルバゾリイル基、3-メトキシ-N-カルバゾリイル基、3-エトキシ-N-カルバゾリイル基、3-イソプロポキシ-N-カルバゾリイル基、3-n-ブトキシ-N-カルバゾリイル基、3-n-オクチルオキシ-N-カルバゾリイル基、3-n-デシルオキシ-N-カルバゾリイル基、3-フェニル-N-カルバゾリイル基、3-(4'-メチルフェニル)-N-カルバゾリイル基、3-(4'-tert-ブチルフェニル)-N-カルバゾリイル基、3-クロロ-N-カルバゾリイル基、2-メチル-N-フェノチアジニイル基などを挙げることができる。

#### 【0014】

一般式(1)で表されるアリールアミン誘導体において、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は、各々独立して水素原子、直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基若しくはアルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ハロゲン原子又はアミノ基である。

#### 【0015】

アルキル基としては、炭素数1～18の直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基が挙げられ、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアリル基、トリクロロメチル基、トリフロロメチル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基、1,3-シクロヘキサジエニル基、2-シクロペンテニル基等を挙げることができる。

#### 【0016】

アルコキシ基としては、炭素数1～18の直鎖、分岐若しくは環状のアルコキシ基が挙げられ、具体的にはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ステアリルオキシ基、トリフロロメトキシ基等を例示することができる。

#### 【0017】

アリール基としては、置換基を有してもよい炭素数6～24の芳香環であり、具体的には、フェニル基、4-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、2-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、3-エチルフェニル基、2-エチル

フェニル基、4-n-プロピルフェニル基、4-n-ブチルフェニル基、4-イソブチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-シクロペンチルフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、3,4-ジメチルフェニル基、1-ビフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、9-フェナントリル基、9,9-ジアルキルフルオレン-2-イル基、9,9-ジートリフルオロメチルフルオレン-2-イル基等前記Ar<sup>1</sup>又はAr<sup>2</sup>と同一の置換基を挙げることができる。

### 【0018】

又、アリールオキシ基としては、置換基を有してもよい炭素数6～24の芳香環であり、具体的には、フェノキシ基、p-tert-ブチルフェノキシ基、3-フルオロフェノキシ基、4-フルオロフェノキシ基等を挙げることができる。

### 【0019】

ハロゲン原子としては弗素、塩素、臭素又はヨウ素原子がある。

### 【0020】

アミノ基としては、メチルアミノ基、エチルアミノ基、フェニルアミノ基等のモノ置換アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、N-フェニルナフチルアミノ基、ビス(アセトオキシメチル)アミノ基、ビス(アセトオキシエチル)アミノ基、ビス(アセトオキシプロピル)アミノ基、ビス(アセトオキシブチル)アミノ基、ジベンジルアミノ基等のジ置換アミノ基を例示することができるが、上記置換基に具体的に限定されるものではない。

### 【0021】

一般式(1)で示されるアリールアミン誘導体において、Ar<sup>3</sup>は、置換又は無置換のアリーレン基を表す。具体的には、一般式(9a)～(9d)で表されるアリーレン基である。

### 【0022】

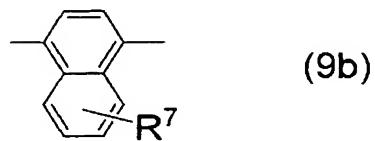
## 【化11】



(式中、R<sup>6</sup>は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基若しくはアルコキシ基、又は置換若しくは未置換のアリール基を表す。)

## 【0023】

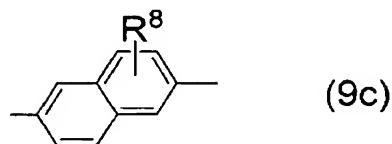
## 【化12】



(式中、R<sup>7</sup>は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基若しくはアルコキシ基、又は置換若しくは未置換のアリール基を表す。)

## 【0024】

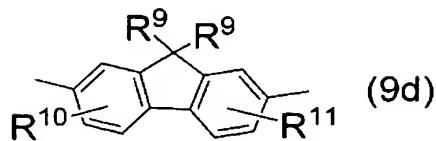
## 【化13】



(式中、R<sup>8</sup>は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基若しくはアルコキシ基、又は置換若しくは未置換のアリール基を表す。)

## 【0025】

## 【化14】



(式中、R<sup>9</sup>～R<sup>11</sup>は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基若しくはアルコキシ基、又は置換若しくは未置換のアリール基を表す。)

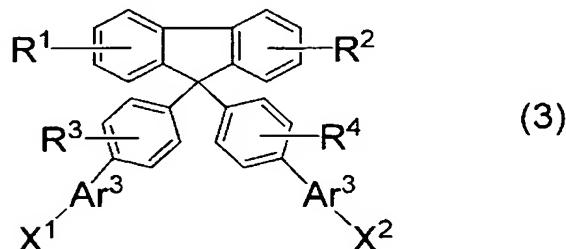
R<sup>6</sup>～R<sup>11</sup>の具体例としては、前記のR<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>、Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>と同様の置換基を挙げることができる。

### 【0026】

前記一般式（1）で表されるアリールアミン誘導体は、一般式（3）で表されるジ（ハロアリール）フルオレン（式中、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は各々独立して水素原子、直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基若しくはアルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ハロゲン原子又はアミノ基であり、Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>は各々独立して置換又は無置換のアリール基を表し、さらにAr<sup>3</sup>は置換又は無置換のアリーレン基を表す。又、Xは塩素、臭素又は沃素原子を表す。）と一般式（4）で表されるアミン化合物（式中、Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>は各々独立して置換又は無置換のアリール基又は複素芳香環基を表し、さらにAr<sup>1</sup>とAr<sup>2</sup>は結合している窒素原子と共に含窒素複素環を形成してもよい。）とを塩基存在下、パラジウム触媒により反応させることにより合成することができる。

### 【0027】

#### 【化15】



#### 【化16】



本発明で使用するパラジウム触媒は、パラジウム化合物及び三級ホスフィンからなる。

### 【0028】

パラジウム化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、ヘキサク

ロロパラジウム (IV) 酸ナトリウム四水和物、ヘキサクロロパラジウム (IV) 酸カリウム等の4価パラジウム化合物類、塩化パラジウム (II) 、臭化パラジウム (II) 、酢酸パラジウム (II) 、パラジウムアセチルアセトナート (II) 、ジクロロビス (ベンゾニトリル) パラジウム (II) 、ジクロロビス (アセトニトリル) パラジウム (II) 、ジクロロビス (トリフェニルホスфин) パラジウム (II) 、ジクロロテトラアンミンパラジウム (II) 、ジクロロ (シクロオクター-1, 5-ジエン) パラジウム (II) 、パラジウムトリフルオロアセテート (II) 等の2価パラジウム化合物類、トリス (ジベンジリデンアセトン) 二パラジウム (0) 、トリス (ジベンジリデンアセトン) 二パラジウムクロロホルム錯体 (0) 、テトラキス (トリフェニルホスфин) パラジウム (0) 等の0価パラジウム化合物類等が挙げられる。

### 【0029】

パラジウム化合物の使用量は、特に限定するものではないが、一般式 (3) で表されるジ (ハロアリール) フルオレン誘導体 1 モルに対しパラジウム換算で通常 0.000001~20 モル% の範囲である。パラジウム化合物が上記範囲内であれば、高い選択性でアリールアミン誘導体を合成できるが、活性を更に向上させるためには、また高価なパラジウム化合物を使用することからも、より好ましいパラジウム化合物の使用量は、ジ (ハロアリール) フルオレン誘導体 1 モルに対し、パラジウム換算で 0.0001~5 モル% の範囲である。

### 【0030】

パラジウム化合物と組み合わせて使用される三級ホスфинとしては、特に限定するものではなく、例えば、トリエチルホスфин、トリーシクロヘキシルホスфин、トリ-イソプロピルホスфин、トリ-*n*-ブチルホスфин、トリ-*i*s o-ブチルホスфин、トリ-*s*ec-ブチルホスфин、トリ-*t*er-*t*-ブチルホスфин等のトリアルキルホスфин類が挙げられるが、これらのうち、アリールアミン誘導体の選択性を向上させるためには、トリ-*t*er-*t*-ブチルホスфинがより好ましい。

### 【0031】

本発明において、三級ホスфинの使用量は、パラジウム化合物に対して通常

0.01～10000倍モルの範囲で使用すればよい。三級ホスフィンの使用量が、上記の範囲内であれば、アリールアミン誘導体の選択率に変化はないが、活性を更に向上させるためには、また高価な三級ホスフィンを使用することからも、より好ましい三級ホスフィンの使用量は、パラジウム化合物に対して0.1～10倍モルの範囲である。

#### 【0032】

本発明においては、パラジウム化合物と三級ホスフィンが必須であり、両者を組み合わせて触媒として反応系に加える。添加方法は、反応系にそれぞれ単独で加えても、予め錯体の形にし調整して添加してもよい。

#### 【0033】

本発明において使用される塩基としては、無機塩基及び／又は有機塩基から選択すればよく、特に限定するものではないが、より好ましくは、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、リチウム-tert-ブトキシド、ナトリウム-tert-ブトキシド、カリウム-tert-ブトキシド等のようなアルカリ金属アルコキシドであって、それらは反応場にそのまま加えても、またアルカリ金属、水素化アルカリ金属及び水酸化アルカリ金属とアルコールからその場で調製して反応場に供してもよい。

#### 【0034】

使用される塩基の量は、反応で生成するハロゲン化水素に対し、0.5倍モル以上使用するのが好ましい。塩基の量が0.5倍モル未満では、アリールアミン誘導体の収率が低くなる場合がある。塩基を大過剰に加えてもアリールアミン誘導体の収率に変化はないが、反応終了後の後処理操作が煩雑になることから、より好ましい塩基の量は、1～5倍モルの範囲である。

#### 【0035】

本発明における反応は、通常不活性溶媒存在下で行う。使用される溶媒としては、本反応を著しく阻害しない溶媒であればよく、特に限定するものではないが、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系有機溶媒や、ジエチルエーテル、テトラハイドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系有機溶媒、アセトニトリル

、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホトリアミド等を挙げることができる。これらのうちより好ましくは、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系有機溶媒である。

### 【0036】

本発明は、常圧下、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で行うことも、また加圧下でも行うことができる。

### 【0037】

本発明は反応温度20℃～300℃の範囲で行われるが、より好ましくは50℃～200℃の範囲で行われる。

### 【0038】

本発明において反応時間は、ジ（ハロアリール）フルオレン誘導体、アミン化合物、塩基、パラジウム触媒の量及び反応温度によって一定しないが、数分～72時間の範囲から選択すればよい。

### 【0039】

反応終了後、常法によって処理することにより目的とする化合物を得ることができる。

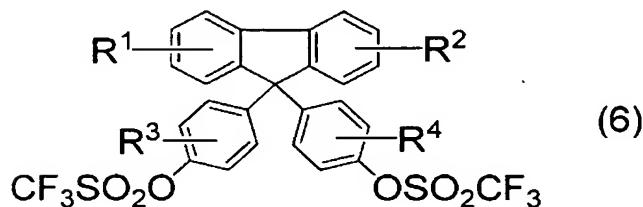
### 【0040】

また、前記一般式（3）で表される化合物は、本発明のフルオレン骨格を有する新規アリールアミン誘導体の合成中間体として有用であり、公知の方法により合成できる。例えば、芳香族ボロネートと芳香族ハライド若しくは芳香族トリフルートとの反応（通常、Suzuki反応と呼ばれている）により合成できる（N. Miyaura and A. Suzuki, Chemical Reviews, Vol. 95, 2457-2483 (1995)）。具体的には、下記一般式（6）で表されるフルオレン誘導体（式中、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は各々独立して水素原子、直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基若しくはアルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ハロゲン原子又はアミノ基である。）と下記一般式（7）又は（8）で表されるアリールボロン酸化合物（式中、X<sup>3</sup>はハロゲン原子を表し、R<sup>5</sup>は水素原子、メチル基又はエチル基を表す。更にAr<sup>3</sup>は置換又は無置換のアリーレン基を表す。）とを塩基及びパラジウム触媒存在下に反応させる。例

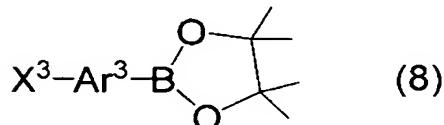
えば、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム等を触媒とし、炭酸ナトリウム又は／及び水酸化ナトリウム等のような無機塩基存在下に合成できる。前記一般式（3）で表されるジ（ハロアリール）フルオレンを選択率よく合成するためには、X<sup>3</sup>が塩素原子及びR<sup>5</sup>が水素原子で表される前記一般式（7）で表されるアリールボロン酸化合物を用いることが好ましい。

## 【0041】

## 【化17】



## 【化18】



本発明のフルオレン骨格を有する新規アリールアミン誘導体は、有機EL素子もしくは電子写真感光体等の正孔輸送材料としのみでなく、光電変換素子、太陽電池、イメージセンサー等有機光導電材料のいずれの分野においても使用できる。

## 【0042】

## 【発明の効果】

本発明による上記一般式（1）で表されるフルオレン骨格を有する新規アリールアミン誘導体は、高T<sub>g</sub>であり、非晶質構造を有することから従来報告された材料と比較して、安定性及び耐久性に優れた材料であり、有機EL素子もしくは電子写真感光体等の正孔輸送材料又は発光材料等として利用できる。

## 【0043】

## 【実施例】

以下、本発明を実施例に基づき、さらに詳細に説明する。

【0044】

合成例1 (9, 9-ビス(4'-クロロロービフェニル-4-イル)フルオレンの合成)

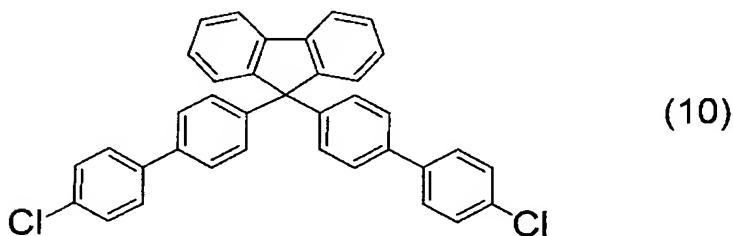
300ml四つ口フラスコに、9, 9-ビス[4-(トリフルオロメチルスルホニル)フェニル]フルオレン16g、テトラハイドロフラン100ml、20%炭酸ナトリウム水溶液62g、4-クロロフェニルボロン酸8.54g及びテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.6gを加え70℃に加熱した。同温度で18時間熟成後、反応液を室温まで冷却し分液した。有機相は、飽和塩化アンモニウム水溶液及び飽和食塩水で洗浄後、有機相を濃縮し、テトラハイドロフランから再結晶することにより11.4gの白色粉末を得た。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) δ: 7.91 (d, 2H), 7.39-7.60 (m, 11H)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) δ: 150.86, 145.22, 140.16, 139.06, 138.27, 133.28, 128.88, 128.66, 128.17, 127.88, 127.71, 126.81, 126.12, 120.35, 68.05

【0045】

【化19】



合成例2 (9, 9-ビス(4'-クロロロービフェニル-4-イル)-2,7-ジブロモフルオレンの合成)

1Lナス型フラスコに9, 9-ビス(4'-クロロロービフェニル-4-イル)フルオレン34g (63.0mmol) をCHCl<sub>3</sub>500mlに溶解させ、ヨウ素0.68gを添加した。その後、室温にて臭素50.3g (314mmol)

を20分で滴下してから40℃に昇温し16時間加熱攪拌した。10%チオ硫酸ナトリウム350gを内温が30℃を超えないよう滴下し反応を終了させた後分液した。有機相を饱和食塩水にて洗浄後、無水Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で乾燥してから濃縮し、80gのシクロヘキサンを添加すると無色針状晶の析出した。濾過・乾燥の後、目的物を35.8g単離した（收率=81%）。

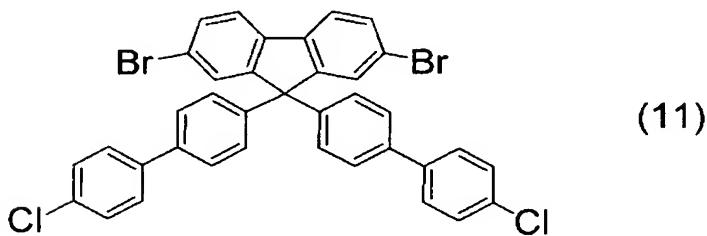
· FDMS = 697

· <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) δ: 7.21-7.72 (m)

· <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) δ: 152.65, 143.60, 138.88, 138.81, 138.07, 133.50, 131.17, 129.36, 128.94, 128.48, 128.20, 127.17, 122.02, 121.74, 65.19

### 【0046】

#### 【化20】



実施例1 (9, 9-ビス [4-(N-フェニル-1-ナフチルアミノ)-1', 1'-ビフェニル] フルオレンの合成) [=化合物1]

50m1三つ口フラスコに9, 9-ビス(4'-クロロ-ビフェニル-4-イル)フルオレン3g (5.6mmol)、N-フェニル-1-ナフチルアミン2.56g (11.7mmol)、ナトリウム-tert-ブトキシド1.28g (13.3mmol)をキシレン40m1に懸濁させ、窒素で系内を置換した。更に、窒素雰囲気下、酢酸パラジム3mg及びトリ-tert-ブチルホスフィン8mgを添加し125℃に加熱した。所定温度で20時間熟成したのち反応液を室温まで冷却した。水20m1を添加後、抽出を行い、有機相を濃縮した。シリカゲルクロマトグラフィ（溶離液=トルエン）により精製し淡褐色粉末4.9g（收率=97%）を得た。元素分析及び瞬間脱離質量分析法（FDMS）によ

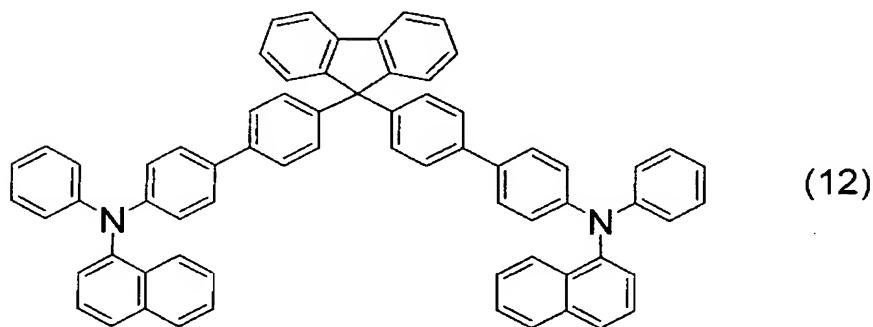
り下記（12）の構造を有する目的化合物であることを確認した。

- FDMS；905
- 元素分析：実測値：C；91.1%，H；5.6%，N；3.3%  
理論値：C；91.5%，H；5.4%，N；3.1%

尚、示差走査熱量測定（DSC）により測定した9,9-ビス[4-（N-フェニル-1-ナフチルアミノ）-1,1'-ビフェニル]フルオレンのガラス転移温度（=T<sub>g</sub>）は、158℃であった。その他、汎用的な正孔輸送材料であり、且つ青色発光材料としても利用可能なNPDと化合物1のXRD、可視・紫外及び蛍光スペクトルの測定結果を表1に示す。化合物1は、NPDと比較して高T<sub>g</sub>を示した。又、NPDとは異なり明確な回折ピークが観察されないことからアモルファス構造を有し、更には青色の蛍光強度でも高い値を示した。

### 【0047】

#### 【化21】



実施例2 (9,9-ビス[4-（N-m-トリルフェニルアミノ）-1,1'-ビフェニル]フルオレンの合成) [=化合物2]

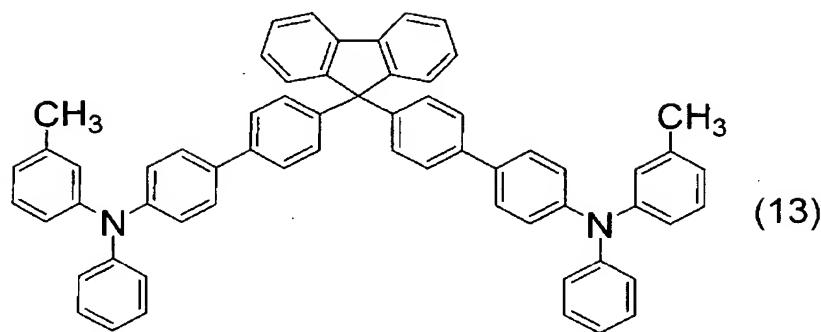
N-フェニル-1-ナフチルアミンをN-m-トリルアニリンに変更した以外は実施例1と同様の操作を行い、淡黄色粉末3.85g（収率=82%）を得た。元素分析及びFDMSにより下記（13）の構造を有する目的化合物であることを確認した。物性データを表1に示す。化合物1と同様、高T<sub>g</sub>で且つアモルファス構造を有しており、更に青色蛍光を示した。

- FDMS；833
- 元素分析：実測値：C；90.9%，H；5.7%，N；3.4%

理論値：C；90.8%，H；5.8%，N；3.4%

【0048】

【化22】



実施例3 (9,9-ビス[4-(ジフェニルアミノ)-1,1'-ビフェニル]フルオレンの合成) [=化合物3]

N-m-トリルーアニリンをジフェニルアミンに変更した以外は実施例2と同様な操作を行い、淡黄色粉末3.8g（収率=85%）を得た。元素分析及びFDMSにより下記（14）の構造を有する目的化合物であることを確認した。物性データを表1に示す。化合物1と同様、高T<sub>g</sub>で且つアモルファス構造を有しており、更に青色蛍光を示した。

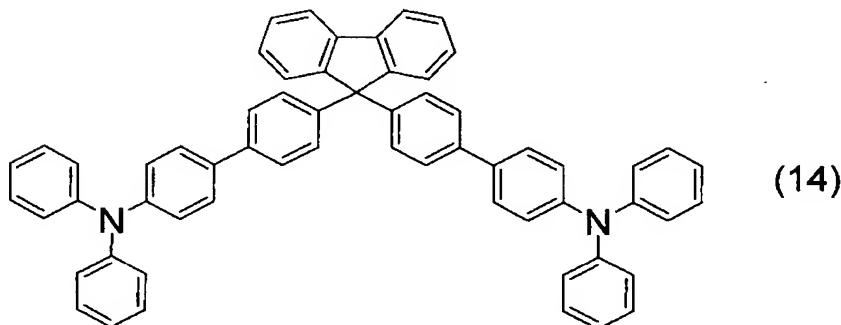
・FDMS；805

・元素分析：実測値：C；91.3%，H；5.2%，N；3.6%

理論値：C；91.0%，H；5.5%，N；3.5%

【0049】

【化23】



実施例4 (2, 7-ジフェニルアミノ-9, 9-ビス[4-(ジフェニルアミノ)-1, 1'-ビフェニル]フルオレンの合成) [=化合物4]

100mlナス型フラスコに合成例2で得た9, 9-ビス(4'-クロロビフェニル-4-イル)-2, 7-ジプロモフルオレン4g (5.74mmol)、ナトリウム-tert-ブトキシド2.65g (27.6mmol)、ジフェニルアミン4.08g (24.1mmol) 及びキシレン40mlを加え窒素で系内を置換した。トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム18mg (0.02mmol) 及びトリ-tert-ブチルホスフィン50mg から調整したパラジウム触媒をシリジンにて添加し125℃に加熱した。16時間同温度で熟成後、水40gを添加し反応を終了した。分液後、有機相を分離し濃縮することで8.5gの粘性物が得られた。シリカゲルクロマトグラフィにより精製することで6.1gのアモルファス状物質を単離した。元素分析及びFDMSにより下記(15)の構造を有する目的化合物であることを確認した。物性データを表1に示す。化合物1と同様、高Tgで且つアモルファス構造を有しており、更に青色蛍光を示した。

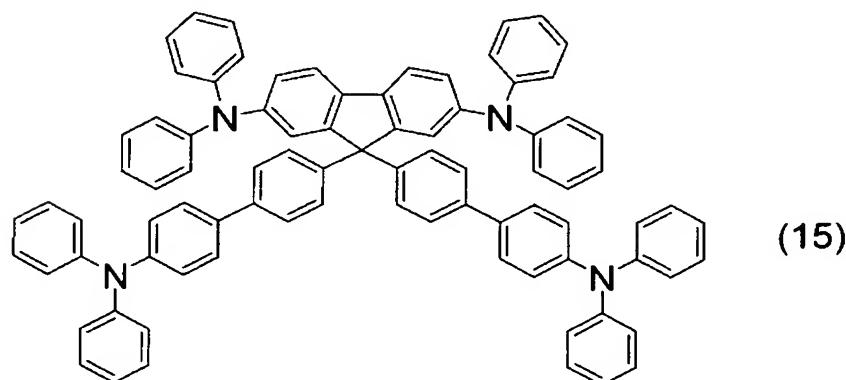
・FDMS: 1140

・元素分析：実測値：C；89.4%，H；5.6%，N；5.0%

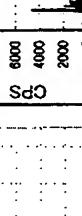
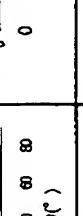
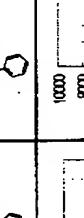
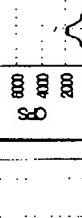
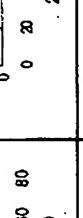
理論値：C；89.6%，H；5.5%，N；4.9%

### 【0050】

### 【化24】



【表 1】

化合物	化合物1	化合物2	化合物3	化合物4	比例例
					
XRD					
Tg /°C	158	132	148	162	96
露点 /°C	無	無	無	無	281
UV-VIS <sup>1)</sup> λ max/nm	324	336	334	342	340
PL <sup>1)</sup> λ max/nm	434	396	392	398	448
相对强度比	2.1	6.4	7.3	11.3	1

$$1) \epsilon = 1.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 / \text{N}(\text{THE})$$

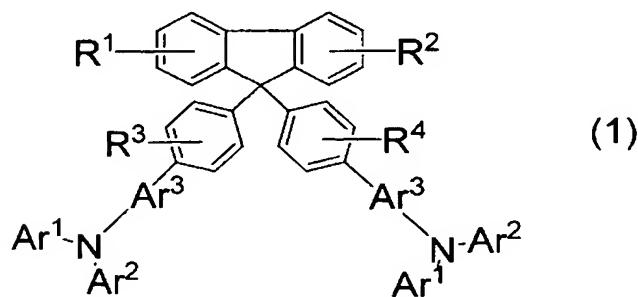
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 平面光源や表示に使用される有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子若しくは電子写真感光体等の正孔輸送又は正孔注入材料として利用できる新規アリールアミン誘導体及びその合成中間体、並びにこれらの製造方法を提供する。

【解決手段】 一般式（1）で表されるアリールアミン誘導体

【化25】



（式中、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は各々独立して水素原子、直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基若しくはアルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ハロゲン原子又はアミノ基であり、Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>は各々独立して置換又は無置換のアリール基又は複素芳香環基を表し、さらにAr<sup>1</sup>とAr<sup>2</sup>は結合している窒素原子と共に含窒素複素環を形成してもよい。さらにAr<sup>3</sup>は置換又は無置換のアリーレン基を表す。）を用いる。

【選択図】 なし

## 認定・付加情報

特許出願の番号 特願2003-004818  
受付番号 50300035737  
書類名 特許願  
担当官 第六担当上席 0095  
作成日 平成15年 1月16日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

【提出日】 平成15年 1月10日

次頁無

特願2003-004818

出願人履歴情報

識別番号 [000003300]

1. 変更年月日 1990年12月 2日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 山口県新南陽市開成町4560番地  
氏 名 東ソ一株式会社

2. 変更年月日 2003年 4月 21日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 山口県周南市開成町4560番地  
氏 名 東ソ一株式会社